ÜBER

HALOGEN-

UND

HYDROXYBUTTERSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VORGELEGT VON

HERMANN MARX.

BERGZABERN,
Buchdruckerei von C. Schlitt.
1881.

ÜBER

HALOGEN-

UND

HYDROXYBUTTERSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT
FREIBURG i. B.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

VORGELEGT VON

HERMANN MARX.

BERGZABERN,
Buchdruckerei von C. Schlitt.
1881.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550803_0070

Man hatte früher allgemein angenommen, dass sich bei der Einwirkuug von Brom auf Fettsäuren in höherer Temperatur nur α Bromfettsäuren bilden. Im Jahre 1877 fand nun Erlenmeyer*), dass diess nur dann richtig ist, wenn man die Einwirkung des Broms bei der Siedehitze des Wassers vor sich gehen lässt, dass sich dagegen zwei isomere Säuren nebeneinander bilden, wenn man, wie die meisten Forscher, welche sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, die Temperatur bis 140° und darüber steigert. Er theilte bei dieser Gelegenheit auch die Erfahrung mit, dass nur die β Halogenfettsäuren durch weingeistiges Kali in Säuren der Acrylsäurereihe verwandelt werden. Mit dieser Erfahrung stimmte freilich nicht die Beobachtung von Hell und Lauber**), welche bei der Behandlung von α Brombuttersäureester mit weingeistigem Kali Crotonsäure erhalten hatten. Hell und Lauber hatten ihren Brombuttersäureester in folgender Weise dargestellt: Sie erhitzten, da es Hell***) nicht gelang Brombuttersäure aus Buttersäure und Brom in molekularen Mengen beim sechsstündigen Erhitzen auf 100° zu erhalten, das Gemisch auf 130—140° und stellten aus der gewonnenen Brombuttersäure den Ester derselben dar. Diesen nach Hell bei 170°—172° siedenden Ester destillirten sie, um denselben ganz rein zu erhalten, mehrmals.

Es könnte hier also einerseits durch die hohe Temperatur bei der Einwirkung des Broms auf die Buttersäure, anderseits durch die wiederholte Destillation des Brombuttersäureesters das Brom zum Theil in die β Stellung getreten sein. Um diese Verhältnisse näher kennen zu lernen, habe

*) Erlenmeyer, Berichte d. deutschen chem. G. 1877, 636.
**) Hell und Lauber, Berichte d. deutschen chem. G. VII., 560.
***) C. Hell, Berichte d. d. ch. G. VI, 28.

ich eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultate in dem ersten Theile dieser Abhandlung niedergelegt sind. Im zweiten Theile sind Versuche beschrieben, welche die Halogenwasserstoff-Additionsproducte der Crotonsäure betreffen. Im vorigen Jahre hat Erlenmeyer*) die Ansicht ausgesprochen, dass bei der Addition von Halogenwasserstoff an ungesättigte Säuren das Halogen in die β, der Wasserstoff in die α Stellung trete. Später hat er diese Ansicht bei der Zimmtsäure als richtig bewiesen und es war deshalb wünschenswerth eine der Zimmtsäure analoge Säure der Fettreihe auf ihr Verhalten zu Halogenwasserstoff zu prüfen. Wie die Zimmtsäure als Acrylsäure erscheint, in welcher ein Wasserstoffatom durch das einfachste aromatische Alkyl (Phenyl) vertreten ist, so ist die Crotonsäure Acrylsäure, welche an der Stelle eines Wasserstoffatoms das einfachste Alkyl der Fettreiche (Methyl) enthält. Aus diesen Gründen empfahl sich schon die Crotonsäure am meisten zu einem vergleichenden Studium. Aber es treten noch andere Gründe hinzu, welche diese Säure als das geeignetste Untersuchungsobject erscheinen lassen. Einerseits konnte man erwarten die β Brombuttersäure zu erhalten, deren Vergleichung mit der α Säure sehr wünschenswerth war, anderseits bot die Untersuchung der Jod- und Bromwasserstoff-Additionsproducte der Crotonsäure ein erhöhtes Interesse, weil die bisherigen Untersuchungen von Hemilian**) und von Alberti***) zum Theil widersprechende Resultate geliefert hatten.

Zuletzt sollte noch die Frage beantwortet werden, ob sich bei der weitern Substitution eines Wasserstoffatoms durch Brom dieses letztere wie bei der Bildung der Dibrompropionsäure auch in α Stellung begebe, oder ob es in die β Stellung eintrete und so eine Säure erzielt würde, die der Phenyldibrompropionsäure analog constituirt wäre.

*) Erlenmeyer, Berichte d. d. ch. G. XII., 1607.
**) Hemilian, Annal. d. Ch. u. Ph. 174, 322.
***) Alberti, Bericht d. d. ch. G. IX., 1194.

I.

Einwirkung von 1 Molekulargewicht Brom auf 1 Molekulargewicht Normalbuttersäure.

Erhitzt man Normalbuttersäure mit Brom im molekularen Verhältnisse im zugeschmolzenen Rohre auf 100° und lässt nach zwei Stunden die Spitze des Rohres in der Flamme erweichen, so entweicht kein Bromwasserstoff, aber es zeigt sich, dass das Volumen des Röhreninhalts um ein Fünftel abgenommen hat. Nach weiterem vierstündigem Erhitzen auf 100° ist die anfangs hochrothe Flüssigkeit weingelb geworden und es entweichen aus der geöffneten Röhre Ströme von Bromwasserstoff. Nach weiterem Erhitzen wird kein Bromwasserstoff mehr gebildet, die Reaction ist vollendet. Die anfängliche Volumverminderung lässt sich durch eine Reaction erklären, wie sie Steiner bei der Essigsäure beobachtet hat. Steiner*) erhielt nämlich bei der Darstellung von Monobrom-Essigsäure Krystalle vom Schmelzpunkt 8° und von der Zusammensetzung $C_2 H_4 O_2 + Br_2 + Br H$. Höchst wahrscheinlich bildet sich bei der Buttersäure ein ähnlicher Körper, indem durch Einwirkung eines Theiles des vorhandenen Broms auf eine molekulare Menge Buttersäure zuerst Monobrombuttersäure und Bromwasserstoff gebildet wird, welch' letzterer sich sammt einer molekularen Menge Brom an unzersetzte Buttersäure anlagert, so dass die Verbindung $C_4 H_8 O_2 + Br_2 + BrH$ entsteht. Diese Reaktion geht wahrscheinlich soweit, dass

*) Steiner, Ber. d. d. ch. G. VII., 184.

die Hälfte der Buttersäure in Monobrombuttersäure, die andere Hälfte in diese Verbindung verwandelt wird; dann tritt erst die zweite Phase des Prozesses ein, wobei die molekulare Verbindung folgenderweise zersetzt wird:

$C_4 H_8 O_2 + Br_2 + BrH = BrH + C_4 H_7 BrO_2 + BrH$.

So lässt sich auch die Beobachtung Hell's*) erklären, der daraus, dass sich nach mehrstündigem Erhitzen von Brom und Buttersäure auf 100° aus der geöffneten Röhre kein Bromwasserstoff entwickelte, schloss, dass überhaupt keine Reaction eingetreten sei. Die so erhaltene Monobrombuttersäure wurde nun in Alkohol gelöst und Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Der so dargestellte Monobrombuttersäureester wurde mit Wasser, indem er fast unlöslich, gewaschen, mit kohlensaurem Natron von der anhängenden Säure befreit und zuletzt mit schwefelsaurem Natron getrocknet. Durch Analyse erwies sich der Ester wirklich als Brombuttersäureester.

I. 0,3157 gr Ester lieferten 0,4241 gr CO_2 und 0,1699 gr H_2O.

Berechnet für $C_6H_{11}BrO_2$		Gefunden
C	36,92%	36,64%
H	5,64%	5.98%

II. 0,2568gr. Ester gaben 0,2454gr. BrAg.

Berechnet für $C_6H_{11}BrO_2$		Gefunden
Br.	41,025%	40,654%

Nach den Operationen, die der Ester bis zu seiner Reinheit durchzumachen hatte, darf wohl angenommen werden, dass sich das Brom an derselben Stelle befindet, welche es in der Säure eingenommen hat. Auf diesem Ester wurde nun Natriumalkoholat einwirken lassen; es trat Erwärmung ein und Bromnatrium und organisches Salz fielen nieder. Die vom Niederschlag getrennte alkalische Flüssigkeit wurde dann mit Schwefelsäure neutralisirt, der Alkohol abdestillirt, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgezogen. So wurde nach dem Abdestilliren des Aethers ein Säuresyrup erhalten, aus dem, mit Wasserdampf destillirt, nichts überging. (Crotonsäure destillirt mit Wasserdampf leicht über.)

*) Hell, Ber. d. d. ch. G. VI., 28.

Nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure erwies sich dieser Syrup durch die Analyse als Aethoxybuttersäure:

0,2115gr. Substanz geben 0,4206gr. CO_2 und 0,1809gr. H_2O

	Berechnet für $C_6H_{12}O_3$	Gefunden
C	54,54%	54,23%
H	9,09%	9,50%

Der bei der Einwirkung des Natriumalkoholat auf den Brombuttersäureester entstandene Niederschlag, enthaltend Bromnatrium und organisches Salz wurde solange, als er noch organisches Salz einschloss mit Alkohol behandelt, dann diese Lösung auf dieselbe Weise weiter verarbeitet, wie es schon oben bei der von dem Niederschlag getrennten Flüssigkeit beschrieben. Der resultirende Säuresyrup erwies sich ebenfalls als Aethoxybuttersäure.

0 2351gr. Substanz gaben 0,4678gr. CO_2 und 0,1998gr. H_2O

	Berechnet für $C_6H_{12}O_3$	Gefunden
C	54,54%	54,28%
H	9,09%	9,44%

Ein anderer Theil desselben Esters, mit alkoholischem Kali behandelt, lieferte dasselbe Resultat. Der letztere Versuch wurde noch angestellt, weil Schreiner*) angegeben, er habe durch älteres Natriumalkoholat, das möglicherweise Wasser angezogen habe, aus Monobrombuttersäureester Crotonsäure, durch frisch bereitetes aber Aethoxybuttersäure erhalten. Aus den beschriebenen Versuchen geht aber hervor, dass sich die Monobrombuttersäure, unter obigen Bedingungen dargestellt, anders gegen weingeistiges Kali verhält, wie die β Jodpropionsäure, welche nach Erlenmeyer und v. Schneider**) Acrylsäure liefert. Hell und Lauber erhielten aber durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf ihren Brombuttersäureester neben viel Crotonsäure wenig Aethoxybuttersäure. Um die Frage zu entscheiden, ob sich der von den letzteren Forschern dargestellte Ester, während der mehrmaligen Destillation desselben in β Brombuttersäureester wenigstens zum grössten Theile umgelagert habe oder ob sich unter An-

*) Schreiner, Ann. d. Ch. a. Ph. 197, 16.
**) Erlenmeyer u. v. Schneider, Ber. d. d. ch. G. III., 339.

wendung einer Temperatur von 130—140°, bei welcher Hell und Lauber ihre Brombuttersäure darstellten, schon viel β Säure neben wenig α Säure bilde, wurden die folgenden Versuche angestellt. Ester aus der bei 100° bereiteten Brombuttersäure dargestellt und auf schon oben beschriebene Weise gereinigt wurde der Destillation unterworfen. Es zeigte sich hier ein äuserst merkwürdiges Verhalten desselben. Der Siedepunkt anfänglich bei 170—172° constant änderte sich bei mehrmaliger Destillation fortwährend, so dass zuletzt Fraktionen erhalten wurden, die von 169--170°, von 176° bis 183° und von 183—185° übergingen. Der weitaus grösste Theil siedete bei 183—185° und es musste daher der Gedanke auftauchen, dass hier eine Umlagerung des Esters resp. des Brom- und Wasserstoffatoms im Estermolekül vor sich gegangen. Die 3 Fraktionen wurden nun mit Natriumalkoholat behandelt Der Ester von 169—176° siedend lieferte in der angeführten Weise behandelt, einen Säuresyrup, der einige Tage über Schwefelsäure gestellt, einen festen Körper ausschied, welcher abgepresst den Schmelzpunkt 72° zeigte, also Crotonsäure war. Die zweite Fraktion auf dieselbe Weise verarbeitet, lieferte noch mehr Crotonsäure und die dritte ergab neben viel solcher Säure nur eine geringe Menge nicht erstarrenden Syrup. In allen drei Fällen war der nicht festwerdende Säuresyrup nichts anders als Aethoxybuttersäure. Durch diese Versuche ist also nachgewiesen. dass sich der Ester während der mehrmaligen Destillation, welcher ja auch Hell und Lauber erwähnen, derart umlagert, dass die anfänglich gebildete α Verbindung grösstentheils in das β Substitutionsprodukt übergeht. Aus dieser Beobachtung lässt sich auch die verschiedene Angabe des Siedepunktes genannten Esters von Seiten mehrerer Forscher erklären. (Schneider bei 185°, Topuleff bei 174°, Hell bei 171—172°, Gorup—Besanez und Klincksieck bei 175—185°, Cahours bei 175—178°)*)

Es wurde nun weiter das bestimmte Gemisch von Buttersäure und Brom auf 130—140° erhitzt. Nach 3 Stunden war die Reaktion schon vollendet, die anfänglich rothe Flüs-

*) Gmelin, Hdb. Suppl. 837.

sigkeit weingelb geworden und beim weiteren Erhitzen wurde kein Bromwasserstoff mehr gebildet. Den aus dieser Säure dargestellten Ester behandelte man, ohne ihn vorher zu destilliren, mit Natriumalkoholat. Der isolirte Säuresyrup schied über Schwefelsäure gestellt bald einen festen Körper ab, der durch Geruch und Schmelzpunkt (72°) sich als Crotonsäure erwies, der übrig bleibende Syrup war wieder Aethoxybuttersäure. Bei diesem Versuche wurde aber eine ziemlich geringe Menge Crotonsäure erhalten, jedenfalls geht aber aus demselben hervor, dass bei dem Erhitzen molekularer Mengen Brom und Buttersäure auf 130—140° schon β Brombuttersäure gebildet wird, was bei Anwendung einer Temperatur von 100° nicht geschieht. Der Ester erleidet bei mehrmaliger Destillation, selbst unter geringem Druck, eine theilweise intramolekulare Umlagerung, wie es folgender Versuch beweist. Reiner Ester, der keine Crotonsäure lieferte, wurde bei einem Druck von ungefähr 200^{mm} der Destillation unterworfen; er siedet dann zwischen 135 und 140°. Als das Destillat mit Natriumalkoholat zusammengebracht wurde, entstand neben viel Aethoxybuttersäure eine geringe Menge Crotonsäure. Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass sich beim Erhitzen von Brom mit Buttersäure im molekulären Verhältnisse auf 100° eine halogenirte Säure bildet, die sich wie die α Halogenpropionsäure und die Halogenessigsäure verhält, dass aber beim Erhitzen auf 130—140° β Säure, wenn auch in geringer Menge entsteht, dass der Ester der α Säure bei mehrmaliger Destillation eine molekulare Umlagerung in die β Verbindung erleidet. Die reine α Brombuttersäure resp. deren Ester verhält sich demnach auch wie erwartet, sie liefert, mit Natriumalkoholat oder weingeistigem Kali behandelt, Aethoxybuttersäure, während die β Verbindung blos Crotonsäure liefert. β Aethoxy- oder Hydroxy-Buttersäure konnte niemals als Zersetzungsprodukt der β Säure mit weingeistigem Kali nachgewiesen werden. Dass auch die reine β Verbindung nichts anders als Crotonsäure, mit alkoholischem Kali behandelt, liefert, wird aus weiter unten beschriebenen Versuchen hervorgehen.

II.

Um zum β Brombuttersäureester zu gelangen sollte Bromwasserstoff an Crotonsäure angelagert und die so erhaltene Brombuttersäure in den Ester überführt werden. Ueber die Additionsprodukte von Halogenwasserstoff und Crotonsäure lagen schon zwei Arbeiten vor.

Nach Hemilian*) entstehen bei dieser Addition zwei isomere halogenirte Buttersäuren; die Hauptmenge der Halogenbuttersäure sei α Verbindung. Beide Jodbuttersäuren sind nach Hemilian krystallisirte Körper. Alberti**) erhielt bei der Addition von Crotonsäure und Jodwasserstoff eine krystallisirende Jodbuttersäure vom Schmelzpunkt 110° und eine bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrende Säure. Die Stellung des Jod in beiden Säuren entschied er nicht. In Folgendem sollen die Resultate die bei der Addition von Halogenwasserstoff und Crotonsäure erhalten wurden, dargelegt werden. Die zu diesen Untersuchungen verwendete Crotonsäure wurde auf folgende Weise dargestellt.

Darstellung von Crotonsäure.

Die Crotonsäure wurde aus β Hydroxybuttersäure dargestellt. Wislicenus***), der die Darstellung der letzteren Säure zuerst angegeben, verfährt folgendermassen: Zu einer gewissen Menge Acetessigester setzt er so viel Wasser, dass sich ein Drittel des Esters darin auflöst und behandelt dann solange mit Natriumamalgam, bis Wasserstoffentwicklung ein-

*) Hemilian. Ann. 174, 322.
**) Alberti, Ber. d. d. ch G. IX. 1194.
***) Wislicenus, Ann. d. Ch. u. Ph. 149. 205.

tritt. Die alkalische Flüssigkeit übersättigt er mit Salzsäure, neutralisirt mit kohlensaurem Natron und dampft zur Trockne ein. Den Salzrückstand zieht er zur Gewinnung des organischen Natronsalzes mit absolutem Alkohol aus. So erhält er das reine Natriumsalz, das er mit Schwefelsäure zersetzt und so die β Hyproxybuttersäure frei macht, die er mit Aether auszieht. Bei nicht genügender Abkühlung des Reaktionsgemisches beobachtete er Acetonbildung, die die Ausbeute an Säure bedeutend verminderte. Verfährt man nach dieser Methode, so erhält man eine schlechte Ausbeute; denn aus 60 gr. Ester wurden nur 26 gr. Hydroxybuttersäure erhalten, statt 48 gr., wie die Theorie es verlangt. Die Verluste können jedenfalls nur in Zersetzungen des Esters durch Natronlauge zu suchen sein und da die Zersetzung in Aceton, Kohlensäure und Alkohol am wahrscheinlichsten war, so wurde zunächst auf Aceton geprüft. Zu diesem Ende wurde eine bestimmte Menge Ester unter Abkühlung reduzirt, die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisirt und das Ganze soweit als thunlich der Destillation unterworfen. Ein Theil des Destillats wurde dann mit kohlensaurem Kali entwässert und die oben schwimmende Flüssigkeit mit saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt. Beim Schütteln erwärmte sich die Flüssigkeit und beim Abkühlen schieden sich perlmutterglänzende Blättchen aus von dem höchst charakteristischen Aussehen des acetonschwefligsauren Natron. Das Salz mit kohlensaurem Natron destillirt, entliess eine Flüssigkeit, die bei 56° siedete, nach Aceton roch und deren Analyse auch auf Aceton stimmte.

0,2172gr. Substanz gaben 0.4923gr. CO_2 und 0,2103gr. H_2O,

Berechnet für C_3H_6O		Gefunden
C	62,07%	61,82%
H	10,34%	10,76%

Das ganze Destillat auf die eben beschriebene Weise lieferte 6 gr. Aceton und diese entsprechen 13,4gr. Acetessigester. Zu diesem Versuch wurden 30 gr. Ester reduzirt, die 12,8 gr. Hydroxysäure ergaben, die ihrerseits 16 gr. entsprechen. Der Verlust von 14 gr. Ester wird also vollkommen

durch die erhaltenen 6 gr. Aceton erklärt. Um die Acetonbildung zu verhindern, wurden nun die verschiedensten Bedingungen gewählt. Zunächst wurde die bei der Reduktion sich fortwährend bildende Natronlauge von Zeit zu Zeit neutralisirt, aber dies verhinderte die Zersetzung des Esters nicht. Dann wurde allmählig mehr Wasser zugegeben, um die gebildete Natronlauge zu verdünnen, aber erst als der Ester vollständig in Wasser gelöst wurde, gelang es seine Zersetzung in Aceton, Kohlensäure und Alkohol zu verhindern. Da aber 1 gr. Acetessigester zu seiner Lösung 17cm Wasser von 15°C bedarf, so ist man bei der Reduktion gezwungen mit grossen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten, aber es scheint dies das einzige Mittel zu sein, um die unliebsame Zersetzung des Esters zu verhindern.

Die so erhaltene β Hydroxybuttersäure wurde nun der trocknen Destillation unterworfen, bei welcher sie nach Wislicenus in Crotonsäure und Wasser zerfällt. Es wäre aber auch möglich, dass die Hydroxysäure zum Theil in Isocrotonsäure und Wasser zerfällt, wie ja auch die von Geuther aus Acetessigester dargestellte Dichlorbuttersäure Monochlor-Crotonssäure und Monochlorisocrotonsäure liefert.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\text{-}ClCl \\ | \\ CHH \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array} + HCl \text{ oder } = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + HCl.$$

$$\begin{array}{l} CH_2H \\ | \\ C\text{-}HO\text{-}H \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O \text{ oder } = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O.$$

Wirklich wurden auch bei der Destillation einige Oeltropfen erhalten, die auf 18° abgekühlt nicht erstarrten und beim Erhitzen auf 180° im zugeschmolzenen Rohre in einen weissen amorphen Körper übergingen, der sich in Alkohol

und Aether nicht auflöste und bei 100° noch nicht schmolz. In Wasser gebracht löste er sich unter Rotiren auf. Isocrotonsäure konnte das Oel wohl kaum sein, da sich diese nach Hemilian beim Erhitzen auf 180° in feste Crotonsäure umlagert Die Menge des Körpers war zu gering, um weitere Untersuchungen damit auszuführen, seine Eigenschaften lassen ihn aber als ein Analogon der von Wagner und Tollens*) erhaltenen eigenthümlichen und mit Acrylcolloide bezeichneten Körper erscheinen. Isocrotonsäure durch Erhitzen von β Hydroxybuttersäure mit Schwefelsäure auf 120° im zugeschmolzenen Rohre zu erhalten gelang ebenfalls nicht, da auch unter diesen Bedingungen blos feste Crotonsäure nachgewiesen werden konnte. Aus diesen Versuchen geht jedenfalls hervor, dass aus der β Hydroxybuttersäure dureh Wasserabspaltung nur die feste Crotonsäure zu erhalten ist. In Folgendem seien noch einige Eigenschaften der Crotonsäure erwähnt, die bis jetzt nicht angegeben wurden. Aus verdünnten wässerigen Lösungen krystallisirt sie in langen verfilzten Nadeln, aus concentrirten in Blättern, ebenso aus Aether in Blättern. Sie bildet übersättigte Lösungen und verhält sich in wässerigen Lösungen höchst merkwürdig. Bald fällt sie als Oel aus, das nach einiger Zeit krystallirt, bald krystallisirt sie erst bei längerem Stehen, bald augenblicklich, trotz derselben Concentration und Temperatur. Uebergiesst man die Krystalle mit kaltem Wasser und hält das Glas, in dem sie sich befinden in ein heisses Wasserbad, so lösen sie sich auf, aber dabei wird so viel Wärme gebunden, dass nach erfolgter Lösung beim Herausziehen des Glases aus dem Wasserbade die Temperatur auf 15° gesunken ist. Mit Aetherdämpfen ist die Crotonsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig.

Obschon die Crotonsäure, aus β Hydroxybuttersäure dargestellt, nach einmaligem Umkrystallisiren schon rein erhalten wird, so ist die Ausbeute eine doch nicht sehr befriedigende, da ein Theil der Hydroxysäure bei der trocknen

*) Wagner und Tollens, Annal. d. Ch. n. Ph. 171, 355.

Destillation tiefere bis zur Verkohlung gehende Zersetzungen erleidet.

Die Bemerkung sei auch hier gestattet, dass β Hydroxybuttersäure mit Wasserdämpfen nicht überdestillirt, wie Wislicenus angibt, sondern als Crotonsäure ins Destillat gelangt.

Bei der soeben beschriebenen Methode der Crotonsäure-Darstellung wurde eine Ausbeute von 60% erhalten. Mit einer von Hemilian beschriebenen Abänderung ausgeführt, konnten bloss 35% erhalten werden. Der Verlust kann auch erklärt werden durch die Thatsache, dass, wie schon oben bemerkt, die Crotonsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Aetherdampfen weggeht und Hemilian, da er bei der Destillation der Hydroxysäure mit Schwefelsäure blos wässerige Lösungen von Crotonsäure erhält, gezwungen ist diese mit Aether auszuziehen. Bedeutend schneller gelangt man nach Hemilian zum Ziel, da man direct die durch Reduktion aus Acetessigester erhaltene Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigen und der Destillation unterwerfen kann. Die so erhaltene Crotonsäure wurde nun zur Addition mit Jod- und Bromwasserstoff verwendet.

*) Hemilian, Ann. d. Ch. u. Ph. 174, 322.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf Crotonsäure.

Beim ersten Versuch der Addition von Jodwasserstoff zu Crotonsäure wurde genau nach Hemilian*) verfahren. Eine bestimmte Menge Crotonsäure wurde in wenig rauchender Jodwasserstoffsäure suspendirt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade in das Gemisch Jodwasserstoffgas eingeleitet. Bald löste sich die Crotonsäure auf und zur Verjagung des überschüssigen Jodwasserstoff wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Ueber Schwefelsäure und Kali gestellt, schied die Flüssigkeit bald Krystalle aus, die sich aber ganz anders verhielten, wie Hemilian und Alberti**) angaben. Hemilian kochte das erhaltene Additionsprodukt mit Kali, um von der Natur der zu erhaltenden Hydroxysäuren auf die Stellung des Jods in den Jodbuttersäuren rückschliessen zu können. Dabei setzt er als richtig voraus, dass die α Jodbuttersäure in α Hydroxysäure, die β Jodsäure in die Verbindung, mit Kali erhitzt übergehe. Das erhaltene Reaktionsprodukt aus Jodbuttersäure und Kali reinigte er von Jod mittelst molekularen Silbers, übersättigte mit Schwefelsäure und zog mit Aether aus. Den vom Aether befreiten Säurerückstand führte er mittelst kohlensauren Zinks in das Zinksalz über, löste dieses in Alkohol und erhielt aus diesem ein gut krystallisirendes Zinksalz von der Formel $(C_4H_7O_3)_2Zn + 2H_2O$ und ein nicht krystallisirendes Zinksalz von der Formel $(C_4H_7O_3)_2Zn$. Ersteres entstand in Hauptmenge, letzteres in geringer Quantität. Dass das β hydroxybuttersaure Zink nach Wislicenus***) nicht krystallisirt und Naumann†) das α hydroxybuttersaure

*) Hemilian, Annal d. Ch. u. Ph. 174, 322.
**) Alberti, Berichte d. d. ch. G. 1194.
***) Wislicenus, Ann. d. Ch u. Ph. 149, 205.
†) Naumann, Ann. d. Ch. u. Ph. 119, 115.

Zink als krystallisirt und von der Formel $(C_4H_7O_3)_2Zn + 2H_2O$ beschrieb, so schloss daraus Hemilian, dass die von ihm erhaltenen Salze der Hydroxysäuren viel α hydroxybuttersaures Zink und wenig β hydroxybuttersaures Zink seien und daraus wieder, dass das Additionsprodukt aus Crotonsäure und Jodwasserstoff viel α neben wenig β Jodbuttersäure sei. Alberti bezweifelt die Richtigkeit dieser Schlüsse, da er die Beobachtung gemacht, dass β Hydroxybuttersäure beim Kochen mit Kali viel crotonsaures neben wenig β hydroxybuttersaurem Kali liefere und daher auch Hemilian Crotonsäure resp. deren Zinksalz erhalten haben müsste Alberti fand den Schmelzpunkt des krystallisirenden Additionsproduktes bei 110°. Die von den Krystallen getrennte Lauge untersuchte Hemilian nicht, Alberti will darin eine zweite nicht fest werdende Jodbuttersäure gefunden haben. Die bei einem ersten Versuch nach Hemilian erhaltenen Krystalle schmolzen vom anhängenden Jodwasserstoff durch Stehenlassen über Kali und Schwefelsäure befreit bei 35°. In guten Wärmeleitern sind sie nicht haltbar, wohl aber können sie selbst der Luft ausgesetzt, auf unglasirtem Porzellan gut aufbewahrt werden. Mit wenig Wasser zusammengebracht rotiren sie zuerst, schmelzen dann unter Bildung eines Oels, das sich aber sofort auflöst. Ueber Schwefelsäure gestellt erhält man aus dieser Lösung die ursprünglichen Krystalle wieder. In Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Alkohol und Aether sind sie sehr leicht löslich, aber daraus nicht unkrystallisirbar. Da geringe anhängende Mengen Jods sie nicht untauglich zur Analyse machten, wurde versucht die Krystalle auf etwas modifizirtem Wege reiner zu erhalten. Es war wahrscheinlich, dass sich dieselben Krystalle durch Lösen von Crotonsäure in bei 0° gesättigter farbloser wässeriger Jodwasserstofflösung erhalten liessen und in der That wurde dies auch erreicht. Schon nach einstündigem Stehen über Schwefelsäure und Kali schied das Reaktionsprodukt ein Oel aus, das bald krystallisirte. Von der Lauge getrennt und längere Zeit über Schwefelsäure und Kali gestellt, wurden die Krystalle fast farblos erhalten

0,2561 gr. Substanz gaben 0,2821 gr. J Ag.

Berechnet für $C_4H_7O_2$	Gefunden
J = 59,346%	59,53%

Um die Stellung des Jod's im Additionsprodukt zu bestimmen, wurde eine andere Methode als die Hemilian's gewählt. Sind die Krystalle β Jodbuttersäure, so müssen dieselben noch auf folgende Weise erhalten werden können. Nach den Erfahrungen über die Bildung von β Jodpropionsäure aus Hydracrylsäure war zu erwarten. dass durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf β Hydroxybuttersäure die β Jodbuttersäure entstehe.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + JH = \begin{array}{l} CH_2J \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + JH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHJ \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O$$

Aus Acetessigester dargestellte β Hydroxybuttersäure wurde daher mit der gerade hinreichenden Menge von bei 0° gesättigter farbloser wässeriger Jodwasserstofflösung auf 120° im zugeschmolzenen Rohre 2 Stunden hindurch erhitzt. Das erhaltene Produkt bestand in einer wässerigen und öligen Schicht. Das Oel, wahrscheinlich ein Jodür (beim Oeffnen der Röhre entwich CO_2) wurde in zu geringer Menge erhalten, um näher untersucht werden zu können. Die wässerige Lösung setzte nach mehrtägigem Verweilen über Schwefelsäure und Kali Krystalle ab, die alle Eigenschaften der oben beschriebenen Krystalle an sich trugen. Sie schmolzen bei 35° und die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,3562 gr. Substanz gaben 0,3928 J Ag.

Berechnet für $C_4H_7JO_2$	Gefunden
J = 59,346%	59,59%

0,2182 gr. Substanz lieferten 0,1766 gr. CO_2 u. 0,0689 gr. H_2O

	Berechnet für $C_4H_7JO_2$	Gefunden
C	22,43%	22,07%
H	3,27%	3,51%

Herr Professor Dr. Haushofer hatte die Güte sowohl die Krystalle, die aus Crotonsäure und Jodwasserstoff als auch die, welche aus β Hydroxybuttersäure und Jodwasserstoff erhalten wurden, zu messen und fand sie völlig gleich.

Hier die näheren Messungen durch Herrn Professor Haushofer:

Jodbuttersäure.

Klinorhombisch.

Fig. 1.

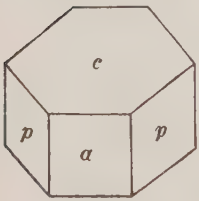


Fig. 2.

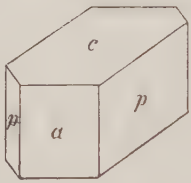


Fig. 3.

$$a : b : c = 1{,}0752 : 1 : ? \quad \beta = 53^0\ 53'.$$

Sämmtliche beobachteten Krystalle zeigen die Combination: ∞ P (p), 0 P (c), ∞ P ∞ (a) in kurz prismatischer Ausbildung (Fig. 1), selten tafelförmig nach c entwickelt, sehr häufig dagegen von triklinem Habitus durch einseitiges Vorwiegen eines prismatischen Flächenpaares (Fig. 2).

Die Flächen p allein sind in der Regel glatt ausgebildet, a vertikal gestreift, c stets rau und gewölbt, die Messungen deshalb nur annähernd. Die Auslöschungsrichtungen im parallelpolarisirten Lichte stehen auf a parallel und rechtwinklig zur Prismenkante

	Kantenwinkel gemessen:	berechnet:
(110) : (1$\bar{1}$0)	= p : p vorn = 98° 3′	— —
(1$\bar{1}$0) : ($\overline{1}\overline{1}$0)	= p : p seitlich = 81° 57′	81° 57′
(100) : (001)	= a . c vorn = 126° 7′	— —
(001) : (110)	= c : p vorn = 116° 45	116° 25′
	p : a vorn = —	139° 2′

Die aus der β Hydroxybuttersäure erhaltenen Aggregate sind sehr kleine prismatische Krystalle der in Fig. 3 skizzirten Form, an welchen die Winkel der prismatischen Zone gemessen werden konnten, während die domatischen Terminalflächen unbestimmt blieben.

Es dürfte somit der Beweis erbracht sein, dass die Krystalle, die aus β Hydroxybuttersäure und Jodwasserstoff erhalten wurden, dieselben sind wie die durch Addition von Crotonsäure und Jodwasserstoff entstandenen. Da aber die ersteren Substanzen wohl nur β Jodbuttersäure bilden können, so muss auch das Additionsproduct nur β Jodbuttersäure sein. Es tritt nun die Frage auf, wie konnte Hemilian aus dieser β Jodbuttersäure zwei Hydroxybuttersäuren erhalten und sogar eine α Säure in grösster Menge? Wie schon bemerkt hat Alberti die theilweise Zersetzung der β Hydroxybuttersäure mit Kali in die Crotonsäure unter Wasserabspaltung beobachtet und annalog verhalten sich auch die als β Jod buttersäure erkannten Krystalle. Erhitzt man dieselben mit der nöthigen Menge reinen Kali's am Rückflusskühler, befreit nach dem Kochen von Jod und Jodwasserstoff mittelst Kupfer und Kupferoxydul's übersättigt mit Schwefelsäure und zieht mit Aether aus, so erhält man nach dem Abdestilliren des Aethers einen über Schwefelsäure bald fast ganz erstarrenden Syrup. Von dem flüssigen Theile abgepresst und zweimal umkrystallisirt erwies sich der feste Körper durch Geruch und Schmelzpunkt (72°) als Crotonsäure. Zur Identifizirung des flüssigen Theiles wurde dieser wieder in Aether gelöst, dieser abdestillirt und der Rückstand in das Zinksalz übergeführt, das nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Durch diese Eigenschaft wurde es als das von Wislicenus beschriebene β hydroxybuttersaure Zink erkannt. Durch diesen Versuch dürfte somit festgestellt sein, dass nicht, wie Hemilian angibt, durch Erhitzen des Additionsprodukts aus Crotonsäure und Jodwasserstoff mit Kali zwei isomere Hydroxybuttersäuren entstehen, sondern Crotonsäure und β Hydroxybuttersäure. Somit muss auch der Rückschluss Hemilian's, dass das Additionsprodukt α und β Jodbuttersäure sei, unrichtig sein. He-

milian hat das bei seinem Versuche entstehende crotonsaure Zink $[(C_4H_5O_2)_2Zn + {}_2H_2O]$ für α Hydroxybuttersaures Zink gehalten.

Die Lauge, die keine Krystalle von β Jodbuttersäure mehr abschied und die, wie schon oben bemerkt, Hemilian nicht weiter untersuchte, in der aber Alberti eine zweite Jodbuttersäure fand, wurde, um sie weiter zu untersuchen, mit Kupfer entjodet und mit Kupferoxydul von Jodwasserstoff befreit, dann am Rückflusskühler mit Kali gekocht. Bei diesem Versuch und ebenso einem früher beschriebenen (Kochen der β Jodbuttersäure mit Kali) wurde auf die mögliche Bildung von Propylen Rücksicht genommen; denn wie aus Bromhydrozimmtsäure durch Kochen mit Kali Styrol gebildet wird, könnte hier Propylen entstehen. Bei beiden Versuchen konnte dieses nicht nachgewiesen werden.

Nach dem Kochen mit Kali wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgezogen. Der vom Aether befreite Rückstand wurde in das Zinksalz übergeführt. Es wurde so ein krystallisirendes und nicht krystallisirendes Salz erhalten. Die Analyse des ersteren stimmte nicht gut auf crotonsaures Zink; später wurde in der bei einem zweiten Versuche dieser Darstellung von β Jodbuttersäure in der keine Krystalle mehr absetzenden Lauge Buttersäure nachgewiesen und so wurde bei der Gewinnung des krystallinischen Zinksalzes ein Gemisch von buttersaurem und crotonsaurem Zink erhalten. So lässt sich das Resultat der Analyse leicht erklären. Die erhaltenen Zinksalze der Crotonsäure und β Hydroxybuttersäure aus der keine Krystalle von β Jodbuttersäure mehr absetzenden Lauge rühren jedenfalls von noch etwas gelöster β Jodbuttersäure her, die dann durch Kali in β Hydroxybuttersäure und Crotonsäure übergeführt wurde.

Durch diese Versuche ist also bestimmt nachgewiesen, dass durch Addition von Jodwasserstoff zu Crotonsäure nur eine Jodbuttersäure und zwar die β Jodbuttersäure entsteht. Das Auftreten von Buttersäure bei dieser Reaction kann man

sich leicht durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf fertig gebildete ß Jodbuttersäure erklären.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHJ \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + JH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + J_2$$

Es wurde nun das Verhalten des Bromwasserstoff gegen Crotonsäure studirt.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Crotonsäure.

Auch diese beiden Körper liess Hemilian und zwar unter denselben Bedingungen, wie sie schon oben bei der Addition von Crotonsäure und Jodwasserstoff beschrieben, aufeinander einwirken. Die Additionsprodukte führte er nach der von ihm angegebenen Methode in die Sulfosäuren über, aus denen er wieder zwei Salze und zwar α sulfobuttersaures Baryum krystallisirt und in Hauptmenge und β sulfobuttersaures Baryum nicht krystallisirt erhielt.

Bei meinem ersten Versuch wurde Crotonsäure in bei 0° gesättigte wässrige Bromwasserstofflösung eingetragen; hier löste sich die Crotonsäure sehr schwierig auf und nach mehrtägigem Verweilen über Schwefelsäure und Kali fiel sie wieder aus. Da also auf diese Weise die Addition sich nicht vollzog, wurde Hemilians Verfahren angewandt. Das hiernach erhaltene Produkt wurde mit Eiswasser, in dem es fast unlöslich gefällt, in Alkohol gelöst und Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Der erhaltene Ester wurde dann mit Wasser gewaschen, mit kohlensaurem Natron entsäuert und zuletzt mit schwefelsaurem Natron getrocknet.

I. 0,2279 gr. Substanz gaben 0,3067 gr. CO_2 u. 0,1224 gr. H_2O.

Berechnet für $C_6H_{11}BrO_2$	Gefunden
C = 36,92%	36,70%
H = 5,64%	5,97%

II. 0,1569 gr. Ester lieferten 0,1496 gr BrAg.

Berechnet für $C_6H_{11}BrO_2$	Gefunden
Br = 41,025%	40,59%

Der getrocknete Ester siedet constant bei 184—186° ohne auch bei mehrmaliger Destillation seinen Siedepunkt zu

ändern. Ist er β Brombuttersäureester, was ja nach dem Verhalten des Jodwasserstoffs zu Crotonsäure geschlossen werden darf, so muss er, mit alkoholischem Kali oder Natriumalkoholat behandelt, entweder blos Crotonsäure oder diese und β Hydroxybuttersäure geben. In beiden Fällen wurde ein fester Körper erhalten, der ohne weitere Reinigung alle Eigenschaften der Crotonsäure besass; niemals aber konnte β Hydroxybuttersäure nachgewiesen werden.

Somit ist denn nachgewiesen, dass die Halogenwasserstoffe sich unter Bildung der β Halogenverbindungen zu Crotonsäure addiren.

Anmerk. Karetnikoff*) hat durch Einwirkung von Salzsäure auf Crotonaldehyd ebenfalls β Chlorbutylaldehyd erhalten.

*) Karetnikoff, Ber. d. d. ch. G. XII, 1488.

III.

Einwirkung von Brom auf Monobrombuttersäure.

Die Brombuttersäure hat schon Schneider*) durch Erhitzen von Monobrombuttersäure mit Brom im molekularen Verhältnisse durch Erhitzen auf 150° im zugeschmolzenen Rohre erhalten. Bei meinen Versuchen gelang es durch zehnstündiges Erhitzen auf 110—120° ein weiteres Wasserstoffatom in der Monobrombuttersäure durch Brom zu substituiren. In manchen Röhren wurden nach vollendeter Reaktion Krystalle beobachtet. Ob dieselben eine vielfach gebromte Buttersäure, wie aus ihrem Schmelzpunkt (220) zu schliessen erlaubt wäre, oder complicirtere Produkte sind, konnte der geringen Menge wegen nicht festgestellt werden. Die gewonnene Säure wurde, um sie von Brom- und Bromwasserstoff zu befreien in Eiswasser gegossen, zuletzt mit schwefliger Säure geschüttelt und so als nur noch etwas braun gefärbtes dickes Oel erhalten.

I. 0,3574 gr Substanz gaben 0,2526 gr CO_2 und 0,0910 gr H_2O.

	Berechnet für $C_4H_6Br_2O_2$	Gefunden
C	19,51%	19,28%
H	2,44%	2,83%

II. 0,2683 gr. Säure lieferten 0,4074 gr. BrAg.

	Berechnet für $C_4H_6Br_2O_2$	Gefunden
Br.	65,04%	64,62%

Um die Stellung des Brom in der Säure festzustellen, wurde sie zunächst mit Wasser gekocht. Ist die Constitution der Dibrombuttersäure durch die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOH \end{array}$$

ausgedrückt so kann als wahrscheinlich angenommen

*) Schneider, Ann. d. Ch. u. Ph. 120, 279 und Suppl. 2, 70.

werden, dass sie sich ähnlich verhält, wie die Dibromphenylpropionsäure, von der man weiss, dass sie mit Wasser gekocht Bromstyrol, Phenylbrommilchsäure, Phenylaethylaldehyd und Kohlensäure liefert.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CHBr \end{array} + CO^2 + BrH + H_2O$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ HC{=}O \end{array} + 2\ BrH + CO_2 + H_2O$$

$$\begin{array}{l} C_6\ H_5 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOH \end{array} + BrH$$

In der That verhielt sie sich ganz analog. Die im Wasser zu Boden gesunkene Dibromsäure verschwand nach kurzem Kochen am aufsteigenden Kühler bald, während sich in der Kühlröhre Tropfen eines leicht flüchtigen Oels bemerkbar machten und aus einer an den Kühler gefügten Spritzflasche fortwährend Wasser ausfloss.

Nach beendigtem Kochen schied die in der Retorte befindliche Flüssigkeit ein dunkles Oel ab. Um dieses von dem beobachteten leicht flüchtigen Oel und etwaigen andern Körpern zu trennen, wurde ein Theil des Retorteninhalts abdestillirt und in verschiedenen gut gekühlten Vorlagen aufgefangen. Die erste Vorlage enthielt nur ein Oel, dessen Geruch auf ein Bromür schliessen liess und da es wahrscheinlich war, dass hier Brompropylen vorlag, aus einer

Analyse aber auf seine Constitution nicht geschlossen werden konnte, so wurde die erhaltene geringe Menge mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 180° zwei Stunden lang erhitzt. Bei Oeffnen war kein Druck in der Röhre vorhanden und das Oel vollständig verschwunden. War nun das Oel ein Brompropylen von der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CHBr \end{array}$$

so musste es mit Wasser erhitzt Propylaldehyd und Bromwasserstoff, war es von der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CBr \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

so musste es Aceton und Bromwasserstoff liefern.

1. $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ | \\ CHBr \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C\text{-}HO \end{array} + BrH$

2. $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CBr \\ \| \\ CH_2 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + BrH$

Aceton konnte in der Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden, wohl aber Propylaldehyd; denn die wässerige Lösung gab mit Silberoxyd erhitzt, vom überschüssigen Silberoxyd getrennt und über Schwefelsäure eingedampft und zweimal umkrystallisirt ein Silbersalz, dessen Silbergehalt mit dem des propionsauren Silbers übereinstimmte.

0,1201 gr Salz gaben 0,0713 gr Ag.

Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$.	Gefunden
Ag. 59,67%	59,37%

Das Bromür war demnach Brompropylen von der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CHBr. \end{array}$$

Die weiteren Destillate aus dem Retorteninhalt enthielten noch Spuren von Bromür, aber auch einen aldehydartig riechenden Körper. Da aut Propylaldehyd mit grosser Wahrscheinlichkeit gerechnet werden konnte, so wurden die Destillate ebenfalls mit Silberoxyd erhitzt und wieder wurde propionsaures Silber erhalten.

0,0986 gr. Salz gaben 0,0585 gr. Ag.

Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$.	Gefunden
Ag. 59,67	59,33

Das Oel, das sich aus der Flüssigkeit ausgeschieden, wurde 4 Wochen im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen und dann analysirt.

I. 0,2193 gr, Säure geben 0,2075 gr. CO_2 und 0,0821 gr. H_2O.

Berechnet für $C_4H_7BrO_3$	Gefunden
C = 26,23%	25,81%
H = 3,82%	4,16%

II. 0,2172gr. Substanz lieferten 0,2933 BrAg.

Berechnet für $C_4H_7BrO_3$:	Gefunden
Br = 43,716%	43,23%

Daraus erhellt, dass das Oel Methylbrommilchsäure ist und dass demnach die Dibrombuttersäure sich ganz wie die Dimbromphenylpropionsäure verhält d. h. beim Kochen mit Wasser in eine Brommilchsäure, ein Bromür und einen Aldehyd übergeht.

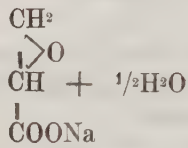
Die Methylbrommilchsäure verhält sich auch anolog der von Glaser*) dargestellten Phenylbrommilchsäure, die mit alkoholischem Kali Phenyloxyacrylsäure (Phenylglycidsäure) liefert. Behandelt man Methylbrommilchsäure mit Natriumalkoholat, so erhält man neben Bromnatrium ein organisches Salz, das man aus diesem durch Ausziehen mit absolutem Alkohol und öfteres Umkrystallisiren aus demselben rein erhält. Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

I. 0,1032 gr. über Schwefelsäure getrockn tes Salz gaben 0.0072 gr. H_2O
II. 0,1108 gr. gaben 0,1456 gr. CO_2 und 0,0479 gr. H_2O.
III. 0.0948 gr. gaben 0,0504 gr. SO_4 No_2.

*) Glaser, Ann. d. Ch. u. Ph. 147, 98.

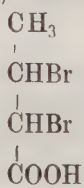
Berechnet für ($C_4 H_5 Na O_3 + \frac{1}{2} H_2O$)		Gefunden
H_2O	= 6,77%	6,976%
C	= 36,09%	35,83%
H	= 4,51%	4,80%
Na	= 17,29%	17,19%.

Demnach entsteht aus der Methylbrommilchsäure durch Natriumalkoholat methyloxyacrylsaures Natron, ein Analogon des von Erlenmeyer*) und Melikoff**) gleichzeitig dargestellten oxyacrylsauren (glycidsauren) Natron:



Unter dem Mikroscop betrachtet zeigten sich die Kryställchen des methylglycidsauren Natron als zu Warzen vereinigte Nadeln. Weitere Versuche mit dem Salze oder der entsprechenden Säure anzustellen, war mangelnden Materials halber nicht möglich.

Es wurde nun zuletzt noch versucht Dibrombuttersäure durch Addition von Brom zu Crotonsäure herzustellen, um konstatiren zu können, ob die auf diesem Wege eventuell hergestellte Dibromsäure, die nur die Formel



haben kann, mit der durch Substitution aus Buttersäure dargestellten identisch ist oder nicht. Mit dioser Addition beschäftigten sich schon zwei Chemiker. Während sie Bulk***) nicht gelang, will Körner†) zu einer Dibrombuttersäure gelangt sein, was aber nach seiner Abhandlung

*) Erlenmeyer, Ber. d. d. ch. G. XIII., 457.
**) Melikoff, Ber. d. d. ch. G. XIII., 271.
***) Bulk, Ann. d. Ch. u. Ph. 139,62.
†) Körner, Ann. d. Ch. u. Ph. 137,233.

zum mindesten zweifelhaft scheint. Ein Versuch, Brom zu Crotonsäure nach Fittigs*) Methode zu addiren, misslang, da bei gewöhnlicher Temperatur Brom in Schwefelkohlenstoff gelöst gar nicht einwirkt und beim Erhitzen ein Gemisch von Di- und Monobromcrotonsäure erhalten wird. Weitere Versuche, um auf diesem Wege zu einer Dibrombuttersäure zu gelangen, sollen noch angestellt werden.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Erlenmeyer, in dessen Laboratorium die obigen Untersuchungen ausgeführt wurden, erlaube ich mir an dieser Stelle für die freundlichen Rathschläge, die er mir zu Theil werden liess, bestens zu danken.

*) Fittig und Binder. Annal. d. Ch. und Ph. 195,115.